

Patent Record View - KR2005010546A

Record View Help | Close Record Viewer

Add to Work File | Mark Record | Watch Record | Document Delivery | Translate | Citation Map | Highlight | Print

Jump
To:

Bibliography Abstract Classes/Indexing Legal Status Family Description Citations Other | Hide Images Panel | Show Highlighting Panel

KR2005010546A - DIGITAL DOOR LOCK APPARATUS AND METHOD FOR CONTROLLING THE SAME USING
PASSWORD ID AS WELL AS REMOTE CONTROL KEY**Bibliography****DWPI Title**

Digital door lock apparatus and method for controlling the same using password id as well as remote control key

Original TitleDIGITAL DOOR LOCK APPARATUS AND METHOD FOR CONTROLLING THE SAME USING
PASSWORD ID AS WELL AS REMOTE CONTROL KEY**Assignee/Applicant**

Standardized: YEJI SYSTEM CO LTD

Original: YEJI SYSTEM CO. LTD.

Inventor

KO SUNG BUM

Publication Date (Kind Code)

2005-01-28 (A)

Application Number / Date

KR200349751A / 2003-07-21

Priority Number / Date / Country

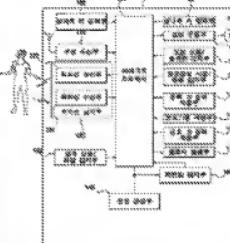
KR200349751A / 2003-07-21 / KR

Abstract**Abstract**

PURPOSE: A digital door lock apparatus and a method for controlling the same are provided to improve security by requiring password IDs (Identifications) as well as a remote control key under a security mode when the remote control key or the password ID is lost.

Images(1) View in: Single Row

Scroll to view all images & click to enlarge



(19) 대한민국특허청(KR)**(12) 공개특허공보(A)****(51) Int. Cl.⁷**
C08G 18/48**(11) 공개번호**
(43) 공개일자**10-2004-0010546**
2004년01월31일

(21) 출원번호	10-2003-7005572
(22) 출원일자	2003년04월22일
번역문 제출일자	2003년04월22일
(86) 국제출원번호	PCT/US2001/043045
(86) 국제출원출원일자	2001년10월22일

(87) 국제공개번호	WO 2002/34807
(87) 국제공개일자	2002년05월02일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바이에리도스, 불가리아, 브라질, 브라우스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 스페인, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 캐나, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 러시아나, 룩셈부르크, 라트비아, 룰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 성가포르, 아랍에미리트, 앙티구아바부다, 코스타리카, 도미니카연방, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 그레나다, 가나, 감비아, 코로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 유고슬라비아, 짐바브웨, 콜롬비아, 에콰도르, 필리핀, 슬로바키아, 오스트리아, 케코, 독일, 엔마크, 에스토니아,

AP ARIPO특허 : 캐나, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 브라우스, 키르기즈, 카자흐스탄, 룰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 엔마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 페란드, 사이프러스, 터키,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베냉, 중앙아프리카, 콩고, 코트디보와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비즈, 적도기네,

(30) 우선권주장 60/242,558 2000년10월23일 미국(US)**(71) 출원인** 헨트스만 인터내셔널, 엘엘씨
미국 84108 유타주 솔트레이크시티 헌츠만 웨이 500**(72) 발명자** 션.청-장
미국48307미시간주로체스터스노우아울코트1652**(74) 대리인** 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) MD I 예비증합체 기재의 고성능 실린트 제형

뛰어난 물리적 성질의 조합: 특히 높은 인장 강도, 높은 인열 저항성 및 높은 신도를 나타내는 실린트 및 코팅을 생성하기 위해 디페닐메탄 디아소아네이트(MDI)를 통상적인 폴리에테르 폴리올과 반응시킴으로써 형성되는 수분 경화성 애비중합체가 개시되어 있다. 수분 경화된 중합체에서 이러한 물리적 성질의 조합은 이른바 '저불포화도' 폴리에테르 폴리올의 애비중합체로부터 수득되는 것보다 뛰어나다. 수분 경화성 애비중합체는 저불포화도 폴리에테르 폴리올을 기재로 한 전선 기술의 애비중합체에 비하여 개선된 중합체 성질, 감소된 점도 및 낮은 원료 비용을 제공한다.

명세서

기술분야

본 발명은 수분 경화성 1-성분 실린트로서 사용하기에 적합한 이소시아네이트 말단 우레탄 애비중합체에 관한 것이다. 또한, 본 발명의 애비중합체는 수분 경화 방법에 의해 코팅 및 점착제를 제조하기 위해 사용될 수 있다.

배경기술

폴리우레탄 열경화성 탄성 실린트는 실린트 산업에서 가장 빠르게 성장하는 분야의 하나이다. 이러한 유형의 실린트에 대한 주요 적용 분야는 건축 및 자동차 산업에서 발전된다. 탄성 실린트는 건축에서 구조물의 기동 접합부를 밀봉하기 위해 특히 유용하다. 이러한 유형의 실린트는 경화 공정 동안에 임의로 밀봉될 수도 있다. 이들은 공기 침입 밀봉 밤프제이션으로 유용하다. 중요한 자동차 용도는 바람막이 실린트로 표현된다. 건축 산업에서, 폴리우레탄 엘라스토미는 실리콘 및 폴리실파이드와 함께 그들의 높은 탄성으로 인해 고 성능 실린트로서 분류된다. 이러한 탄성은 건축 폐널들 사이에서 가동 접합부를 밀봉하는데 특히 중요하다. 탄성제는 임축(여를 동안 건축 폐널이 팽창할 경우) 및 장벽(겨울 동안 건축 폐널이 수축할 경우)을 모두 견디야 한다. 따라서, 이러한 종류의 실린트 용도에서는 기계적 강도, 인열 저항성 및 높은 신도가 매우 중요하다.

주위 조건하에서 대기중 수분에 노출될 때 빨리 경화하는 액체 1 성분 실린트 전구체가 당 기술분야에 공시되어 있다. 이소시아네이트 말단 애비중합체 및 유사 애비중합체를 수분 경화성 실린트로서 사용하는 것이 또한 공지되어 있다. 이러한 유형의 실린트 전구체는 사용이 용이하다. 이들은 실린트 전구체(애비중합체) 적용 및 경화 조건에 따라 수분 경화 과정 동안에 임의로 밀포될 수도 있다. 낮은 자유 이소시아네이트(-NCO) 함량을 가진 애비중합체는 더욱 빨리 수분 경화되는 경향이 있고 밤프 정도를 더욱 쉽게 조절할 수 있다. 더 낮은 자유 -NCO 수준을 가진 애비중합체는 경화 시에 더 높은 탄성을 가진 중합체를 생성한다. 이것은 주요한 장점이다. 유감스럽게도, 애비중합체의 자유 -NCO 함량 및 그의 점도 사이에 질충이 존재한다. 자유 -NCO 함량이 낮을수록, 애비중합체의 점도는 높아진다. 애비중합체(25°C)의 점도가 약 30,000 cps 보다 상당히 높다면 가공이 매우 어려워진다. 본 발명의 목적은, 1-성분 실린트 전구체로서 사용하기에 적절하고, 25°C에서 30,000 cps 미만의 점도를 가진 수분 경화성 이소시아네이트 말단 우레탄 애비중합체를 제공하는 데 있다.

경화된 실린트에서 탄성을 얻기 위하여, 애비중합체는 가요성 폴리올의 반응 생성물을 함유해야 한다. 가요성 폴리올은 경화된 실린트에서 연질 분질을 제공하며, 연질 분질은 주위 온도 미만의 유리 점이 온도를 갖는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 탄성체에서 연질 분질 상의 유리 점이 온도는 약 -20°C 이하이다, 따라서 경화된 실린트는 보통의 사용동안 접하기 쉬운 가장 낮은 온도에서도 그의 탄성 성질을 유지한다. 수분 경화성 실린트 애비중합체를 제조하는데 사용하기에 바람직한 가요성 폴리올은 폴리에테르 유형 폴리올이다. 폴리에테르 폴리올은 비교적 저렴하고 가수 분해에 대해 높은 저항성을 갖는다. 경화된 실린트에서 풍설히 낮은 유리 점이 온도를 가진 연질 분질을 생성하기 위해서는, 전형적으로 약 500 이상의 비교적 높은 당량의 폴리에테르 폴리올이 요구된다. 일반적으로, 폴리에테르 폴리올의 당량이 높을수록, 경화된 실린트 탄성체에서 연질 분질의 유리 점이 온도가 낮아진다. 탄성체에서 가요성 연질 분질로서 사용하기에 적합한 폴리에테르 폴리올은 전형적으로 분자당 약 2 내지 약 5개 말단 헤드록실기를 갖는다. 이것은 폴리올의 공정(nominal) 환능기이다. 약 2000 내지 약 6000의 수 평균 분자량을 가진 3-환능성 가요성 폴리에테르 폴리올(트리올)이, 실린트 용도를 위한 1 성분 수분 경화성 애비중합체의 제조에서 사용되는 일반적으로 우세한 폴리올이다.

전형적으로 실린트 전구체로 사용되는 수분 경화성 이소시아네이트 말단 애비중합체를 제조하는데 사용되는 고분자량 가요성 폴리올은 거의 변형없이 프로필렌 옥사이드의 중합체이다. 프로필렌 옥사이드는, 그의 낮은 비용 및 다양한 이용성으로 인해, 이러한 폴리올을 제조하는데 사용되는 바람직한 단량체이다. 프로필렌 옥사이드의 중합체는 전형적으로 매우 낮은 유리 점이 온도를 갖는다. 때때로, 프로필렌 옥사이드는 통상 폴리올의 헤드록실 말단에서 '캡(cap)'으로서 비교적 소량의 에틸렌 옥사이드와 공중합된다. 프로필렌 옥사이드로부터 폴리에테르 폴리올의 제조는 선형 기술에서 충분히 설명되어 있다. 가장 편리하게는, 이러한 폴리올은 KOH와 같은 염기 족매의 존재下에 글리세린 또는 트리에틸올 프로판과 같은 다환능성 개시제 상에서 프로필렌 옥사이드(및 임의로 에틸렌 옥사이드)의 염기 촉매화

중부가 반응에 의해 형성된다. 폴리울의 공정 관능성은 개시제의 관능성이다. 따라서, 글리세롤의 프로 푸시화는 공정 트리올을 제공한다. 프로필렌 옥사이드를 기초로 한 고분자량 폴리울의 통상적인 합성에서 가장 알려진 문제점은, 소량의 말단 불포화 모노-울이 동시에 생성되는 것이다. 통상적인 제조 방법에서, 최종 폴리에테르 폴리울에서의 불포화 모노-울은 불순물의 상대 농도는 프로 푸시화 정도, 다시 말해서 폴리울의 헤드록실 담량에 따라 증가한다. 통상적인 폴리에테르 폴리울에서 모노-울 불순물의 결과로서, 이러한 폴리울의 실제 관능성 (수 평균)이 평목성의 관능성보다 월씬 더 낮아진다. 예를 들면, 약 2000의 헤드록실 담량을 가진 공정 트리올은 1.5 이하의 수 평균 관능성을 갖는다. 더욱 높은 담량에서 실제 관능성이 상당히 감소한다. 물론, 최종 폴리울은 예상한 폴리에테르 트리올과 알맞은 말단 불포화 폴리에테르 모노-울의 상당량의 함량을 가진 혼합물이다. 폴리에테르 폴리울은 전형적으로, 그것의 단일 관능성 중으로 일정, 말단 불포화 정도를 특정으로 한다. 폴리에테르 폴리울에서의 불포화도는 통상 제조 부산물인 모노-울로 인하여 meq/g 의 말단 불포화도로서 표현된다. 통상적인 KOH 측정화 방법에 의해 형성되는 2000 담량의 공정 트리올의 경우, 불포화도는 전형적으로 약 0.07 내지 0.08 meq/g 이다.

폴리우레탄 반성체 체형 중에 모노-울이 존재하면, 모노-울의 사슬 정지 효과에 의해 생기는 완성체 망상의 많은 결합으로 인하여, 최적 비만의 물리적 성질을 가진 중합체가 생성되는 것으로 보통 예상된다. 사실상, 가장 많이 손상되는 반성체의 성질은 인장 강도, 일밀 저항성 및 극한 선도인 것으로 예상된다. 부분적으로, 이러한 적관적인 예상의 결과로, 상당히 감소된 불포화도 수준을 가진 다수의 가요성(고당량) 폴리에테르 폴리울이 최근 시판되고 있다. 이제 0.01 meq/g 미만의 불포화도 수준이 일상적으로 달성된다. 이러한 저불포화도 폴리에테르 폴리울은 통상적인 촉매를 사용하여 만들어진다. 촉매 및 제조 방법은 일반적으로 통상적이 아닌 폴리에테르 폴리울에 대해서 보다 더 복잡하다. 그 결과, 저불포화도 가요성 폴리에테르 폴리울 생성물이 통상적인 가요성 폴리에테르 폴리울 (예를 들어 KOH 측정에 의해 형성됨)에 비하여 더욱 값비싸고 이용성이 더욱 제한되는 경향이 있다. 비교적 저廉은 비용의 결과로서, 이를 특정 저불포화도 폴리울은 적소 용용에서 사용하기 위해 목표가 되었다. 고성능 폴리우레탄 실린트가 이러한 목표 용용 중의 하나이다. 다음의 미국 특허들은 특정한 저불포화도 폴리에테르 폴리울을 기초로 한 1성분 수분 경화성 실린트 제형을 언급하고 있다: 미국 특허 5,696,221호; 5,695,778호; 5,849,944호; 5,728,745호; 5,670,601호; 5,677,413호; 5,792,829호; 및 5,563,221호.

본 발명의 목적은, 특정한 저불포화도 폴리에테르 폴리울을 사용하는 선행 기술에서 수득되는 것에 비해 뛰어난 실린트 성질을 제공하는, 통상적인 가요성 폴리에테르 폴리울을 기초로 한 수분 경화성 실린트 예비중합체 제형을 개발하는데 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 수분 경화성 1성분 실린트 전구체로서 사용하기에 적절한 우레탄 예비중합체 조성물에 관한 것으로서, 상기 예비중합체는

- A) i) 약 40 내지 100 중량%의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,
- ii) 임의로 약 55 중량% 이하의 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,
- iii) 임의로 약 2 중량% 이하의 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 및

iv) 총 0 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%의, 관능기수가 2.0 이상인 우레톤이민 또는 우레톤이민-카르보디이미드 개별 디페닐메탄 디이소시아네이트 중, 및 폴리에틸렌 폴리캐뉼 폴리이소시아네이트 중의 3- 또는 높은 관능성을 높이고 머무르로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 성분

을 포함하고, 상기 i 내지 iv의 조합된 중량이 100% 이하로 침가되고, 기본 이소시아네이트 조성물의 수 평균 이소시아네이트기 관능성이 약 2.00 내지 약 2.03인, 기본 이소시아네이트 조성물;

B) i) 약 1200 내지 약 2500의 수 평균 헤드록실 담량, 0.03 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도, 및 22 내지 약 40 중량%의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 약 60 내지 약 90 중량%의 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공정 트리올,

ii) 약 1200 내지 약 2500의 수 평균 헤드록실 담량, 0.04 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도, 및 약 5 내지 약 25 중량%의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 약 10 내지 약 25 중량%의 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공정 트리올 또는 테트롤, 및

iii) 약 500 내지 약 1200 미만의 수 평균 헤드록실 담량, 0.015 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도 및 0 내지 약 10 %의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 약 5 내지 약 15 중량%의 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥

사프로필렌 꽁꽁 디올

내지 iii의 총량이 100% 이하로 침가되는 폴리에테르 폴리올의 조합 및

C) 임의로, 전체 우레탄 예비중합체 조성물 [A+B+C]의 15~중량% 미만의 양의 불활성 및 설질적으로 비-휘발성 희석제의 반응 생성을 포함하고, 상기 우레탄 예비중합체 조성물은 주가격에 25°C에서 액체이고, 약 5 내지 약 12%의 자유 이소시아네이트(-NCO)기의 촉매 톨루드 및 25°C에서 15,000cps 미만의 젤도를 가짐을 특징으로 한다.

본 발명의 예비증합체는 주위 온도에서 적장 안정성 액체이고, 설칠적으로 기포가 없는 실린트 탄성체, 코팅 및 접착제를 형성하기 위하여 주위 온도에서 대기중 수분의 존재하에 경화될 수 있는 1-성분 시스템으로서 적합 사용될 수 있다. 임의로, 사용 시점에서 자유-NCO 함량을 더욱 감소시키기 위하여, 본 발명의 예비증합체를 폴리울과 더욱 반응시킬 수도 있다. 임의로, 감소된 자유-NCO 함량을 가진 본 발명의 예비증합체 또는 그의 유도체를 아미노- 또는 히드록시 편성 트리알록시실란과 같은 수분 가교성 이소시아네이트-반응 실현으로 완전히 또는 부분적으로 캡형 성할 수도 있다. 본 발명의 예비증합체는 유도된 수분 경화 중합체에서 비교적 낮은 점도 및 기계적 성질의 개선된 조합으로 인하여 개선된 가공성을 제공한다. 본 발명의 예비증합체는 통상적인 폴리에테르 폴리울로부터 제조되고, 비정상적으로 낮은 수준의 말단 불포화도(모노-울 함량)를 가진 특정한 폴리에테르 폴리울을 사용하는 것을 필요로 하지 않는다.

발명을 수행하기 위한 최선의 양태

MDI-기재 이소시아네이트 말단 1-성분 수분 경화성 예비증합체를 위한 일반적인 제형이 제공된다. 전구체는 통상적인 풀리옥시프로필렌 기재 가요성 풀리에테르 풀리울로부터 유래된 우레탄 예비증합체이다. 풀리에테르 풀리울은 유도된 탄성체 중 연질 분질의 옹금원이다. 본 발명의 예비증합체로부터 만들어진 경화된 탄성체는, 풀리에테르 풀리울을 기재로 한 특정한 저불포화도 풀리옥시프로필렌으로부터 수득된 것에 비해 일반적으로 뛰어난 인장 성질, 인열 성질 및 신간 성질을 나타낸다. 본 발명에 따른 예비증합체는 기존의 열경화 실린트 용융에서 효과적인 가공을 위해 총 분히 낮은 절도를 갖는다.

본 발명의 예비증합체는 일정한 기본 MDI 재형을 가요성 폴리에테르 폴리울의 특정한 조합과 반응시킴으로써 제조된다. 예비증합체는 소량의 불활성이 필요한 폴리울을 주로 비-휘발성이 있는 회색체를 함유할 수도 있다. 폴리에테르 폴리울은 포로웨른 옥사이드를 주로 기본으로 하고, 염기 촉매의 존재하에서 저 분자량 개시제 상에 프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드를 풍합시키는 것을 수반하는 풍상적인 방법에 의해 제조된다. 수산화칼륨(KOH)은 풍상적인 폴리에테르 폴리울의 형성을 위해 바람직한 염기 촉매이다. 특정 저불포화도 폴리에테르 폴리울은 사용되지 않는다. 본 발명의 예비증합체를 제조하는데 사용되는 가요성 폴리에테르 폴리울은 주로 풍청 디울이다. 가요성 폴리에테르 폴리울은 500 이상, 바람직하게는 1000 이상의 최소 허드록실 당량을 갖는 것을 특징으로 한다. 이러한 폴리울은 경화된 탄성체의 가요성(탄성)에 기여한다.

본 발명의 MDI 기본 예비중합체는 약 5 내지 약 12 쟁량%, 바람직하게는 약 7 내지 약 11%, 가장 바람직하게는 약 8 내지 약 10 % 범위의 최종 자유 이소시아네이트(-NCO) 농도를 가짐을 특징으로 한다. 이상적인 값은 8 %이다. 이러한 예비중합체는, 이들이 일부 관류 단량체 MDI 풍을 활용한다는 점에서, 사실상 유사-예비중합체이다. 예비중합체는 25 °C에서 약 30,000cps 미만, 바람직하게는 약 10,000cps 미만, 더욱 바람직하게는 약 5000cps 미만, 더욱 더 바람직하게는 약 4000cps 미만, 가장 바람직하게는 약 3000cps 미만, 이상적으로 약 2500cps 미만의 점도를 가짐을 더욱 특징으로 한다. 예비중합체는 주위 온도(25 °C)에서 액체이고, 고체를 형성하지 않은 채로 보관될 수 있다. 예비중합체는 25 °C에서 적어도 1개월 동안, 바람직하게는 적어도 3개월 동안, 가장 바람직하게는 적어도 6개월동안 밴색이나 흐로는 1일이 아니거나 혹은 흐로 세장 안정성이 있어 바람직하다.

기본 MDI 조성률은 디페널메탄 디이소시아네이트 이성질체, 유도체, 및 임의로 소량의 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리아소시아네이트 계열의 고급 용리고머의 낮은 판능성 배합률이다. 기본 MDI 조성을 중의 디페널메탄 디이소시아네이트 이성질체의 비율은 넓은 범위에서 변할 수 있다. 이것은 4.4'-MDI 및 2,4'-MDI의 상대 비율이 예비증합체로부터 궁극적으로 유래된 탄성체의 굽힘 모듈러스 (및 경도)에 대해 상당한 영향을 미친다는 점에서 중요하다. 굽힘 모듈러스 (경도)는 최종 사용 용도에 일치되도록 조절되어야 한다. 더 높은 수준의 4.4'-MDI는 더욱 높은 모듈러스(경도)를 일으키는 반면, 더욱 높은 2,4'-MDI 수준은 더욱 유연한 (더 낮은 모듈러스) 탄성체를 생성한다. 기본 MDI 조성률은 2.00 내지 약 2.03. 바람직하게는 2.00 내지 2.02, 더욱 바람직하게는 2.00 조과 2.01 비며 범위의 수평균 이소시아네이트(-NCO) 기 판능률을 균형적으로 한다. 기본 MDI 조성을에서 판능성이 더디 높으면 유도된 예비증합체의 점도가 더욱 높아진다. 기본 MDI는 바람직하게는 하기 나терن 상대 량으로 하기 성분들을 포함한다:

ii) 약 40 내지 100 중량%, 바람직하게는 50 내지 99 중량%의 4,4'-디페닐메탄 디아소시아테이트,

ii) 일의로, 약 55 중량% 이하, 바람직하게는 50 내지 0.01 중량%의 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,

iii) 임의로, 약 2 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 및

iv) 총 0 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 중량%의, 펜돌기수가 2.0 이상인 우레톤이민 또는 우레톤이민-카르보디아이미드 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트 종, 및 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트 계열의 3- 또는 높은 펜돌기수의 올리고미로 구성된 굳에서 선택된 하나 이상의 성분, 여기에서 상기 i 내지 iv)의 전체 양은 100 중량% 이하로 침가된다.

기본 MDI 조성물의 임의 성분 iv)에 대한 바람직한 좋은 우레톤이민-카르보디아이미드 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트 종이다. 기본 MDI 조성물에서 성분 iv)로서 사용하기에 적절한, 특히 바람직한 우레톤이민-카르보디아이미드 개질된 디페닐메탄 디이소시아네이트 종의 예는 루비네이트(RUBINATE) ® 1680 이소시아네이트(현츠만 폴리우레탄스(Huntsman Polyurethanes)으로부터 통상적으로 입수가능함)이다. 루비네이트 ® 1680은 4.4'-MDI 기재의 부분 우레톤이민-카르보디아이미드 개질된 변형체이다. 이러한 변형체는 25°C에서 액체이고, 수 평균 이소시아네이트 관능기수가 2.1 미만이고, 약 29.3 중량%의 자유 -NCO 함량을 갖는다.

덜 바람직하게 하지만, 본 발명의 예비중합체 내로 MDI 이소시아네이트 이외의 이소시아네이트 종을 소량 혼입하는 것도 본 발명의 범위내에 있다. 조급이라도 존재한다면, 비-MDI 이소시아네이트는 10 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 2 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.5 중량% 미만의 기본 이소시아네이트 조성물을 포함해야 한다. 낮은 수준으로 예비중합체 조성물에 포함될 수도 있는 비-MDI 이소시아네이트의 비-제한적 예로서, 폴루엔 디이소시아네이트 이성질체의 하나 이상의 성분, 또는 하나 이상의 지방족 디 및(또는) 트리 이소시아네이트 종이 존재한다.

기본 MDI 조성을 가요성 폴리에테르 폴리올의 특정한 조합과 반응시킨다. 가요성 폴리에테르 폴리올 조합은, i) 약 1200 내지 약 2500의 수 평균 히드록실 당량, 0.03 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도, 및 약 22 내지 약 40 중량%의 말단 육시에틸렌 함량을 갖는, 약 60 내지 약 90 중량%, 바람직하게는 약 70 내지 약 85 중량%의 폴리육시에틸렌 말단 폴리육시프로필렌 공정 디올을,

ii) 1200 내지 약 2500의 수 평균 히드록실 당량, 0.035 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도, 및 약 5 내지 약 25 중량%의 말단 육시에틸렌 함량을 갖는, 약 10 내지 약 25 중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 20 중량%의 폴리육시에틸렌 말단 폴리육시프로필렌 공정 트리올 또는 테트롤,

iii) 500 내지 1200 미만의 수 평균 히드록실 당량, 0.015 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도, 및 0 내지 약 10%의 말단 육시에틸렌 함량을 갖는, 약 5 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 8 내지 약 12 중량%의 폴리육시프로필렌 또는 폴리육시에틸렌 말단 폴리육시프로필렌 공정 디올을 포함하고, 상기 i 내지 iii)의 총 중량은 100 중량% 이하로 침가된다. 바람직하게는, 폴리올 성분 i)의 최소 수 평균 히드록실 당량은 1500 이상이다. 폴리올 i의 바람직한 최소 육시에틸렌 함량은 25% 초과 35% 미만의 범위, 더욱 바람직하게는 26% 내지 30%의 범위이다.

바람직하게는, 폴리올 iii)의 최소 수 평균 히드록실 당량은 800 이상, 더욱 바람직하게는 약 1000이다. 폴리올 iii)의 최대 수 평균 히드록실 당량은 1100 미만이다. 폴리올 ii)는 공정 트리올이 바람직하다.

본 발명의 예비중합체를 제조하기 위해 사용되는 가요성 폴리에테르 폴리올은 각각 프로필렌 옥사이드, 및 적절하다면 에틸렌 옥사이드를 적절한 개시제 종 위에 염기 촉매작용 반응시킴으로써 개별적으로 제조된다. 바람직한 개시제는 폴리올 i 및 iii)을 위해서는 저 분자량 디올이고, 폴리올 ii)를 위해서는 저 분자량 트리올이다. 각각의 폴리올에 대해 표시된 공정 관능성이 얻어지는 한, 다른 유형의 황성 수소 함유 개시제, 예컨대 아민 또는 티올이 사용될 수도 있다. 적절한 이 황성능 개시제의 예는 에틸렌 글리콜, 프로판렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 디프로필렌 글리콜, 트리프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 비스페놀-A, 해산디올, 1,3-프로판디올, 웬란디올, 이들의 혼합물을 등을 포함한다. 바람직한 디올 개시제는 단소 원자 수가 2 내지 10인 지방족 디올이다. 적절한 트리올 개시제의 예는 글리세롤, 트리메틸롤 프로판, 트리메틸롤 애탄, 1,3,6-헥산트리올, 1,3,5-트리히드록시벤젠, 이들의 혼합물을 등을 포함한다. 바람직한 트리올 개시제는 단소 원자 수가 3 내지 10인 지방족 트리올이다. 공정 폴리에테르 트리올을 제조하기 위해 특히 바람직한 개시제는 글리세롤이다.

프로필렌 옥사이드 및 에틸렌 옥사이드는 본 발명의 예비중합체에서 사용하기에 적합한 가요성 폴리에테르 폴리올을 제조하기 위해 사용되는 바람직한 알킬렌 옥사이드이긴 하지만, 사용되는 가요성 폴리에테르 폴리올의 일부 또는 전부 내에 다른 알킬렌 옥사이드를 소량 포함시키는 것도 딸 바람직하더라도 본 발명의 범위내이다. 추가의 알킬렌 옥사이드가 조급이라도 사용될 경우, 이들이 10 중량% 미만의 폴리에테르 폴리올을 일괄적으로 포함하는 것이 바람직하다. 가요성 폴리에테르 폴리올의 제조에 포함될 수도 있는 추가의 알킬렌 옥사이드의 예는 부틸렌 옥사이드, 스티렌 옥사이드, 에피알로히드린, 예컨대 에피클로로히드린 및 에피브로모히드린, 이소시아네이트 반응기를 갖지 않는 5 내지 20개 단소 원자의 에폭시드화 알파 유태핀, 이들의 혼합물 등이다.

폴리울 i 및 ii는 옥시에틸렌 말단(캡형성) 폴리울이다. 폴리울 iii은 임의로 옥시에틸렌 캡을 활용하지만, 더욱 바람직하게는 캡형성된 옥시에틸렌이 아니다. 가요성 폴리울의 제조에서 사용되는 에틸렌 옥사이드의 전부가 옥시에틸렌 말단의 형성에서 사용되는 것이 바람직하긴 하지만, 주 사슬 내에 소량의 에틸렌 옥사이드를 포함하는 것도 본 발명의 범위내이다. 에틸렌 옥사이드가 주 사슬에서 엘리먼트 또는 블록으로서 혼입될 수도 있다. 주 사슬에서 에틸렌 옥사이드의 수준(옥시에틸렌 말단에서 사용되는 것 제외)은 각각의 폴리울의 10 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 5% 이하인 것이 바람직하다.

폴리울의 제조에서 말단 블포화를 방지하거나 제거하기 위해 비정상적인 수단을 사용하는 것이 필요하지 않으며, 이것은 사설상 본 발명의 실행에서 바람직하지 않다. 본 발명의 실행에서 사용되는 폴리울은 세륨과 더욱 특징한 저-블포화도 폴리에테르 폴리울과 구별하기 위하여 '통상적'인 것으로 설명될 수 있다. 후자는 사용된 3종의 가요성 폴리에테르 폴리울 구조의 각각에 대해, 상기 규정된 수준 미만의 말단 블포화도의 수준을 가진 것을 특징으로 한다.

폴리울-i로서 사용하기에 적합한 가요성 폴리에테르 폴리울의 예는 현초만 폴리우레탄스로부터 통상적으로 입수가능한 제프트(JEFFOL) ⑩ PPG-3709 폴리울이다. 이러한 폴리울은 1870의 히드록실 당량을 가진 공정 디올이고, 27 중량%의 옥시에틸렌 말단을 함유한다. 폴리울의 주 사슬은 디프로필렌 글리콜의 옥시프로필화로부터 유래된다. KOH 촉매작용을 사용하여 생성되는 이러한 통상적인 폴리에테르 폴리울은 0.03 내지 0.065 meq/g 범위의 말단 블포화도를 갖는다.

폴리울-ii로서 사용하기에 적합한 가요성 폴리에테르 폴리울의 예는 현초만 폴리우레탄스로부터 통상적으로 입수가능한 제프트 ⑩ G-31-36 폴리울이다. 이러한 폴리울은 10중량% 옥시에틸렌 말단 및 주 사슬에 혼입된 추가의 5중량% 옥시에틸렌을 가진 옥시프로필화 글리세롤이다. 통상적인 KOH 촉매작용에 의해 생성되는 0.038 내지 0.058 meq/g 범위의 말단 블포화도 수준 및 1560의 히드록실 당량을 갖는다. 이러한 폴리울은 공정 트리울이다.

본 발명에서 폴리울-iii로서 사용하기에 적합한 가요성 폴리에테르 폴리울의 예는 현초만 폴리우레탄스로부터 통상적으로 입수가능한 제프트 ⑩ PPG-2000 폴리울이다. 이러한 폴리울은 1000의 히드록실 당량을 갖고 옥시에틸렌 캡을 갖지 않는다. 폴리울은 0.04 meq/g의 말단 블포화도를 가진 통상적인 KOH 촉매작용에 의해 생성된 폴리옥시프로필화 글리콜이다.

될 바람직하긴 하지만, 폴리울 i, ii 또는 iii와는 상이한 다른 폴리울의 소량을 본 발명의 예비중합체내에 혼입하는 것도 본 발명의 범위내이다. 추가의 폴리울이 사용될 때, 전체 예비중합체 조성물의 5 중량% 미만, 바람직하게는 3 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 2 중량% 미만, 더욱 더 바람직하게는 1 중량% 미만, 이상적으로 0.1 중량% 미만으로 포함되는 것이 매우 바람직하다. 본 발명의 예비중합체 내에 혼입될 수 있는 추가의 폴리울의 비-제한적 예는 폴리에스테르 폴리울; 및 트리프로필렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜 및 디프로필렌 글리콜과 같은 저분자량 글리콜이다.

본 발명의 예비중합체는 임의로 불활성 및 실질적으로 비-휘발성 화석제를 전체 예비중합체 조성물(회석제 포함)의 15 중량% 미만의 양으로 함유할 수도 있다. 회석제는 임의의 성분이긴 하지만, 그의 사용이 일반적으로 바람직하다. 회석제는 예비중합체의 절도를 감소시키는 것을 돋보이 액체 저장 안정성을 개선시킨다. '불활성'이란, 회석제가 80°C 이하의 온도에서 이소시아네이트 기에 대해 반응성인 화학기를 갖지 않는다는 것을 의미한다. 회석제는 예를 들어 존재하는 이소시아네이트와 반응하는 물, 알칼리, 아민, 카르복실산 등과 같은 활성 수소 종을 갖지 않는다. 회석제는 예비중합체와 환화성인 액체이고, 목적하는 사용 수준에서 가장 바람직하게는 25°C에서 회석제가 않은 예비중합체의 절도보다 더 많은 절도를 갖는다. '실질적으로' 비-휘발성'이란, 회석제가 대기압에서 150°C를 초과하는 비경, 바람직하게는 대기압에서 200°C 이상의 비경을 갖는 것을 의미한다. 가장 바람직하게 사용되는 회석제는 대기압에서 93°C 이상의 인화점(계방식 방법에 의해 결정됨)을 갖는 것이다. 적절한 회석제의 예는 프로필렌 카르보네이트와 같은 고리형 알킬렌 카르보네이트; 디에틸 카르보네이트와 같은 단순 알킬 카르보네이트; N-메틸 피롤리딘; N,N-디메틸 아세트아미드 및 N,N-디메틸 포타아미드와 같은 물분해성 3차 아미드; 디틸 올레오에이트, 트리데실 스페아레이트, 육킬 라우레이트, 헥실 올레아이트, 시클로헥실 2-에틸헥사노에이트, 옥타데실 2-에틸헥사노에이트, 트리프로필렌 글리콜 나탈레아이트, 트리에틸렌 글리콜 디-(2-에틸헥사노에이트), 디이소옥틸 프탈레이트, 이들의 혼합물 등과 같은 액체 지방산 에스테르; 아마씨유, 대두유, 애폭시드와 아마씨유, 애폭시드와 대두유, 땅콩유, 평지씨유, 잎풀유, 이들의 혼합물 등과 같은 액체 트리글리세리드; 및 방향족, 지방족, 및 방향지방족 단화수소 가공유와 같은 단화수소 유를 포함한다. 이들과 다른 적절한 화석제의 혼합물을 사용할 수도 있다. 가장 바람직한 액체 회석제는 프로필렌 카르보네이트이다. 예비중합체에서 불활성 회석제의 더욱 바람직한 수준은 전체 예비중합체 조성물(회석제 포함)의 10 중량%이다.

본 발명의 예비중합체는, 이소시아네이트 말단 우레탄 종을 형성하기 위해 폴리울 중이 바람직하게는 약 80% 이상 반응되거나 더욱 바람직하게는 100% 반응되는 우레탄 예비중합체이다. 예비중합체를 제조하기 위한 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 상기 제공된 규정과 일치하는 예비중합체 조성물을 제공하고 상기 기재된 성분들로부터 예비중합체를 제조하기 위해 적절한 방법은 본 발명의 예비중합체 조성물을 제조하기 위해 허용가능한 수단이다. 전형적으

로, 기본 이소시아네이트 조성물을 불활성 대기화에서 존재하는 MDI 이성질체의 융점 보다 높은 온도에서 배합한다. 이어서, 기본 이소시아네이트를 불활성 대기화에 교반하면서, 폴리울을 개별적으로 또는 혼합물로서 기본 이소시아네이트에 첨가한다. 폴리울이 개별적으로 첨가된다면, 이들은 어떠한 순서로도 첨가될 수도 있다. 폴리울을 첨가 속도는 반응의 발열이 포함되도록 하는 정도이다. 이상적으로, 폴리울과 기본 이소시아네이트의 반응에 기인한 발열은 반응 온도가 100°C 미만, 바람직하게는 90°C 미만으로 유지되도록 조절되어야 한다. 이것은 전형적으로 민용 혼합물을 교반하면서 1 내지 3시간의 기간에 걸쳐 일정한 속도로 폴리울을 첨가함으로써 달성될 수 있다. 민용 혼합물이 다양이라면, 적절한 반응 온도를 유지하기 위하여 반응기의 외부 냉각이 필요할 수도 있다. 폴리울의 첨가가 완료된 후에, 계속 교반하면서 반응을 전형적으로 70 내지 80°C의 가열 온도에서 추가로 1 내지 3시간 동안 가열한다. 이것은 이소시아네이트 말단 우레탄 중을 형성하기 위하여 폴리울이 이소시아네이트와 충분히 반응하도록 하기 위해 수행된다. 이어서, 예비중합체를 주위 온도로 냉각하고, 진조 공기 또는 진조 절소와 같은 불활성 대기 하에서 보관한다. 임의로, 예비중합체를 50°C와 같은 낮은 온도에서 12 시간과 같은 긴 기간 시간동안 계조할 수도 있다. 본 발명의 예비중합체를 계조하기 위해 바람직한 방법에서는, 폴리울들을 예비-배합하고 기본 MDI 이소시아네이트에 함께 첨가한다. 그러나, 기본 MDI 이소시아네이트의 일부와 폴리울을 반응시킨 다음, 잔류 MDI 이소시아네이트 중을 배합에 의해 도입하는 것도 본 발명의 범위내이다. 예를 들면, 폴리울을 MDI 이성질체의 혼합물과 반응시켜 중간 예비중합체를 형성한다음, 예비중합 반응이 완결되고 중간 예비중합체가 냉각된 후에 우레탄이-카르보디이미드 개질 MDI (MDI 성분 iv로서)의 적절한 양에 배합하는 것이 적절하다. 또한, 덜 바람직하긴 하지만, 각각의 폴리울을 기본 MDI 이소시아네이트 조성물의 일부와 반응시킨 다음, 얹어지는 중간 예비중합체들을 배합하여 최종 예비중합체를 형성하는 것도 허용될 수 있다.

불활성 회석재가 사용된다면, 계조 과정의 어떠한 시점에서 도입할 수도 있다. 그것을 기본 MDI 이소시아네이트 혼합물 또는 그의 일부에 첨가할 수도 있거나, 폴리울 또는 그의 일부와 혼합할 수도 있거나, 폴리울 첨가 단계 동안 폴리울과 동시에 도입할 수도 있거나, 가열 단계 동안 첨가할 수도 있거나, 또는 폴리울과 이소시아네이트 간의 반응이 완결된 후에 예비중합체내에 도입할 수도 있다. 가장 마지막 방법이 통상 바람직하다.

3개의 주요 유형의 성분들(MDI 기본 이소시아네이트 조성물, 폴리울 조성물, 및 회석재가 사용된다면 불활성 회석재)의 상대량은, 예비중합체 조성물의 바람직한 최종 자유-NCO 함량이 달성되는 정도의 비율로 조절된다. 본 발명에 따른 예비중합체는 5% 내지 12% 바람직하게는 7% 내지 11% 더욱 바람직하게는 8% 내지 10% 범위의 최종 자유 이소시아네이트(자유-NCO) 함량을 갖는다. 본 발명에 따른 예비중합체 조성물은 낮은 자유-NCO 농도를 생성하기 위해 예비중합체와 추가의 폴리울을 반응시킴으로써 최종 사용자에 의해 더욱 개선될 수 있다. 종종, 최종 사용자는 약 0.5 중량% 내지 약 3.5 중량% 범위의 자유-NCO 수준을 달성하기 위하여 이러한 방식으로 예비중합체를 개선시키는 것을 원할 수도 있다. 특별한 적용에서, 예비중합체 또는 더욱 일반적으로 이러한 예비중합체의 개선된 유도체는 수분 가교성 실란기의 말단을 갖는다. 실란 캡팅성은 예비중합체 위의 전자 자유-NCO를 이소시아네이트 반응성 단량체 실란, 예컨대 히드록시 또는 아미노 관능성 트리알킬실란과 반응시킴으로써 달성된다. 염이 있는 트리알킬실란 말단 수지를 수분의 존재하에서 경화시켜 실록산 가교로 가진 탄성체를 형성한다. 예비중합체의 낮은 정도는, 낮은 초기 정도가 개선된 예비중합체 및 그의 실란 관능성 유도체에서 더욱 낮은 점도로 변하기 때문에, 이러한 유형의 적용에서 특히 매력적이다. 유사하게, 예비중합체로부터 적절하게 조제되는 탄성체에서 나타나는 유리한 물리적 성질은, 예비중합체의 실란 말단 유도체로부터 형성된 탄성체를 포함하여, 최종 사용자에 의해 제조되는 것과 같은 유도편(개선된) 예비중합체로부터 형성되는 탄성체에서 더욱 양호한 성질로 변환된다.

원한다면, 예비중합체 및 그의 개선된 유도체를 당 기술분야에 공지된 첨가제와 함께 사용할 수도 있다. 이러한 첨가제는 촉매, 총전체, 염료, 안료, 계면활성제, 난연제, 이들의 혼합물을 포함할 수도 있다. 경화를 촉진하기 위하여, 특별한 촉매가 수분 경화성 예비중합체에서 첨가제로서 제형되어왔다. 예비중합체의 안정성을 허용될 수 없을 정도로 손상시키지 않으면서 이러한 용융에서 일안적으로 효과적인 것으로 밝혀진 촉매는, 2,2'-디모르폴리노디에틸에테르(DMDEE) 및 2,2'-디페타이미노디에틸에테르를 포함한다. 이러한 촉매들은 사용될 경우 전체 예비중합체 조성물에 대해 0.001 중량% 내지 0.1 중량%의 농도로 전형적으로 사용된다.

본 발명에 따른 이소시아네이트 관능성 예비중합체 조성물은 적절적으로 수분 경화되어 놀랍도록 매력적인 폴리적 성질의 조합, 즉 특히 인장 강도, 인열 저항성 및 극한 친도의 조합을 가진 실린트 탄성체를 생성할 수 있다. 이소시아네이트 말단 예비중합체의 적절한 수분 경화에 의해 생성된 엘라스토머는 이소시아네이트-을 반응으로부터 형성되는 우레아 결합을 함유한다. 본 발명의 예비중합체로부터 적절적으로 또는 간접적으로 유도되는 탄성체에 의해 나타나는 성질들은 조합은, 특히 사용되는 폴리울이 모두 상당한 수준의 말단 불포화도를 가진 통상적인 폴리울을 이라는 사실의 측면에서, 뜻밖의 놀라운 성질이다. 많은 경우에, 이러한 탄성체의 물리적 성질들은, 매우 뜻밖에도, 본 발명의 예비중합체에서 사용되는 폴리울에 비하여 훨씬 더 낮은 수준의 말단 불포화도를 가진 특별한 '제-불포화도' 가요성 폴리에테르 폴리울의 통상적으로 입수 가능한 샘플로부터 만들어 전 예비중합체에서 수득되는 성질에 비해 훨씬 뛰어난 것으로 밝혀졌다. 또한, 본 발명에 따른 예비중합체는 놀랍게도 낮은 점도를 제공한다.

본 발명의 예비중합체 조성물의 장점은 하기 비-제한적 실시예에 의해 예증된다.

실시 예 1

본 발명에 따른 예비중합체는 하기 나타내는 중량비의 하기 성분들로부터 형성된다:

제프울 ® PPG-3709: 44.14%

제프울 ® G 31-36: 12.26%

제프울 ® PPG-2000: 4.91%

루비네이트 ® 44: 25.82%

루비네이트 ® 1680: 2.87%

프로필렌 카르보네이트: 10.00%

교반날개, 교반 배어링, 교반축, 점가 깔때기, 절소 유입구, 열전방, 온도 조절계, 가열 맨틀 및 마개가 장착된 통근 바다 플라스크내에 루비네이트 ® 44 이소시아네이트 및 루비네이트 ® 1680 이소시아네이트를 넣음으로써 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 이소시아네이트를 70°C까지 가열하였다. 폴리올 혼합물, 제프울 ® PPG-3709, 제프울 ® G-31-36, 제프울 ® PPG-2000을 점가 깔때기에 넣고, 격렬히 교반하면서 120분에 걸쳐 혼가하였다. 혼합물을 80°C에서 추가로 60분 동안 반응시켰다. 180분이 끝나면 가열을 멈추었다. 온도가 60°C 미만으로 냉각될 때 프로필렌 카르보네이트를 예비중합체 내에 첨가하고, 균질한 혼합물이 수득될 때까지 혼합하였다.

얻어진 예비중합체의 점도를 25°C에서 브룩필드 점도계에 의해 측정하였다.

이러한 액체 예비중합체는 8 중량%의 최종 자유 -NCO 함량 및 25°C에서 1819 cps의 점도를 가졌다.

제프울 ® PPG-3709, 제프울 ® G 31-36 및 제프울 ® PPG-2000은 헌츠만 폴리우레탄스로부터 통상적으로 입수 가능한 통상적인 가요성 폴리에테르 폴리올이다. 이들의 조성은 상기 정의된 바와 같다.

루비네이트 ® 44 이소시아네이트는 헌츠만 폴리우레탄스로부터 입수 가능한 순수한 4,4'-MDI이다.

루비네이트 ® 1680 이소시아네이트는, 헌츠만 폴리우레탄스로부터 입수 가능한, 29.3 %의 자유-NCO 함량 및 2.03 내지 2.10 미만의 -NCO 관능성을 가진 4,4'-MDI의 우레톤이민-카르보디이미드 개질 액체 변형체이다.

이러한 예비중합체는 비교적 높은 모듈러스(경도)를 가진 수분 경화된 탄성체의 제조를 위해 특히 적합하다.

실시 예 2

본 발명에 따른 예비중합체는 하기 나타낸 중량비의 하기 성분들로부터 형성된다:

제프울 ® PPG-3709: 44.14%

제프울 ® G 31-36: 12.26%

제프울 ® PPG-2000: 4.91%

MI-50: 25.82%

루비네이트 ® 1680: 2.87%

프로필렌 카르보네이트: 10.00%

교반날개, 교반 베이링, 교반축, 품가 칼때기, 절소 유입구, 열전상, 온도 조절계, 가열 랜들 및 마개가 장착된 둥근 바닥 플라스크내에 MI-50 이소시아네이트 및 루비네이트 ⑥ 1680 이소시아네이트를 넣음으로써 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 이소시아네이트를 70°C까지 가열하였다. 풀리울 혼합물, 제프울 ⑥ PPG-3709, 제프울 ⑥ G-31-36, 제프울 ⑥ PPG-2000을 품가 칼때기에게 넣고, 격렬히 교반하면서 120분에 걸쳐 침가하였다. 혼합물을 80°C에서 추가의 60분동안 반응시켰다. 180분이 끝나면 가열을 멈추었다. 온도가 60°C 미만으로 냉각될 때 프로필렌 카르보네이트를 예비중합체 내에 침가하고, 균질한 혼합물이 수득될 때까지 혼합하였다.

얻어진 예비중합체의 점도를 25°C에서 브록필드 점도계에 의해 측정하였다.

이러한 액체 예비중합체는 8 중량%의 최종 자유 -NCO 함량 및 25°C에서 1783 cps의 점도를 가졌다.

제프울 ⑥ PPG-3709, 제프울 ⑥ G 31-36 및 제프울 ⑥ PPG-2000은 헌츠만 폴리우레탄스로부터 통상적으로 입수 가능한 통상적인 가요성 폴리에네르 폴리울이다. 이들의 조성은 상기 정의된 바와 같다.

MI-50은 헌츠만 폴리우레탄스로부터 입수 가능한 4,4'-MDI와 2,4'-MDI의 1:1 w/w 혼합물이다.

루비네이트 ⑥ 1680은 헌츠만 폴리우레탄스로부터 입수 가능함, 29.3%의 자유-NCO 함량 및 2.03 내지 2.10 미만의 -NCO 관능성을 가진 4,4'-MDI의 우레톤이민-카르보디이미드 개질 액체 변형체이다.

이러한 예비중합체는 비교적 낮은 모듈러스(정도) 및 예외적으로 높은 신도를 가진 수분 경화된 탄성체의 제조를 위해 특히 적합하다. 낮은 모듈러스 및 높은 신도의 탄성체를 위해 제형되는 이러한 예비중합체들의 장점은, 극한 물리적 성질을 최소로 회생시키면서 최종 생성물의 비용을 감소시키기 위하여, 배합자가 충진계, 가소화계 및 용매와 같은 더 많은 배합 종들을 침가할 수 있다는 것이다.

실시예 3 및 4

이 실시예들에서, 실시예 1 및 2로부터의 본 발명의 예비중합체로부터 수분 경화된 탄성체 팰름 샘플을 제조하였다.

예비중합체를 깨끗한 유리 판에 도포함으로써 각각의 예비중합체로부터의 팰름을 형성하였다. 팰름 도포기(풀 앤. 가드너 컴퍼니(Paul N. Gardner Company))로 팰름을 고르게 하였다. 팰름을 대기중 수분(50% 상대 습도)과 수 일 동안 반응시켰다. 앤수 중에 팰름을 첨가시킴으로써 유리로부터 팰름을 제거하였다. 이어서, 팰름을 유리로부터 조심스럽게 잡아당겼다.

얇은 팰름의 인장 강도 및 최대 신도를 ASTM D882-95에 따라 측정하였다. ASTM D624-91에 따라 인일 저항성을 측정하였다.

이들은 각각 팰름 샘플 1 및 2이다. 이러한 팰름의 주요 물리적 성질을 하기에 나타낸다:

	팰름 샘플-1	팰름 샘플-2
예비중합체 점도(cps)	1819	1783
인장 강도(psi)	1650	2500
신도(%)	1000	680
다이 C 인열(plt)	265	475

실시예 5 및 6

이 실시예들에서, 실시예 1 및 2의 예비중합체를 하기 성분 및 방법에 따라 제프울 ⑥ PPG-3709 폴리울 및 제프울 ⑥ G 31-36 폴리울의 혼합물과 더욱 반응시킴으로써, 각각 실시예 1 및 2의 예비중합체로부터 2개의 개선된 예비중합체의 세트를 형성하였다:

제프울 ⑥ PPG-3709 46.01 중량%

제프울 ⑥ G 31-36 11.51 중량%

실시에 1로부터의 예비중합체 42.48 %

교반날개, 교반 베어링, 교반축, 첨가 할때기, 질소 유입구, 열전쌍, 온도 조절계, 가열 맨틀 및 마개가 장착된 동근 바다 플라스크내에 실시에 1로부터의 예비중합체를 넣음으로써 첫번째 개선된 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 예비중합체를 70°C까지 가열하였다. 풀리울 혼합물, 제프울 ⑥ PPG-3709 및 제프울 ⑥ G-31-36을 첨가 할때기에 넣고, 격렬히 교반하면서 120분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 80°C에서 추가의 180분 동안 반응시켰다. 300분이 끝나면 가열을 멈추었다.

실시에 5의 개선된 예비중합체는 2중량%의 최종 -NCO 함량 및 25°C에서 21,778 cps의 정도를 가졌다.

실시에 2의 예비중합체를 하기 성분 및 방법에 따라 제프울 ⑥ PPG-3709 및 제프울 ⑥ G 31-36의 혼합물과 반응시킴으로써 두번째 개선된 예비중합체를 제조하였다:

제프울 ⑥ PPG-3709 46.01 중량%

제프울 ⑥ G 31-36 11.51 중량%

실시에 2로부터의 예비중합체 42.48 %

교반날개, 교반 베어링, 교반축, 첨가 할때기, 질소 유입구, 열전쌍, 온도 조절계, 가열 맨틀 및 마개가 장착된 동근 바다 플라스크내에 실시에 2로부터의 예비중합체를 넣음으로써 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 예비중합체를 70°C까지 가열하였다. 풀리울 혼합물, 제프울 ⑥ PPG-3709 및 제프울 ⑥ G-31-36을 첨가 할때기에 넣고, 격렬히 교반하면서 120분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 80°C에서 추가의 180분 동안 반응시켰다. 300분이 끝나면 가열을 멈추었다.

실시에 6의 개선된 예비중합체는 2 중량%의 최종 -NCO 함량 및 25°C에서 18,946 cps의 정도를 가졌다.

실시에 7 및 8

이 실시예에서, 각각 실시에 5 및 6의 개선된 예비중합체로부터 2개의 수분 경화된 탄성체 필름 샘플을 형성하였다. 이러한 추가의 필름 샘플은 필름 샘플-3 및 필름 샘플-4로 표시된다. 이러한 추가의 필름 샘플의 주요 물리적 성질을 이하에 나타낸다. 상기 실시에 3 및 4에서와 동일한 시험 방법을 사용하였다.

	필름 샘플-3	필름 샘플-4
인장 강도 (psi)	1850 *	570 *
신도(%)	1400 *	1400 *
다이 C 인열 (pli)	72 *	78 *

* 샘플은 최대의 인스트루션 신도 용량에 이르른 후에도 파열되지 않았다.

실시에 9

이 실시예에서, 0.8 중량%의 최종 자유 -NCO 농도를 가진 또 다른 개선된 예비중합체를 제조하였다. 실시에 2의 예비중합체로부터 이러한 개선된 예비중합체를 제조하였다. 개선된 예비중합체는 25°C에서 35,100 cps의 최종 정도를 갖고, 하기 성분 및 방법에 따라, 실시에 2의 예비중합체를 제프울 ⑥ PPG-3709, 제프울 ⑥ G 31-36 및 제프울 ⑥ PPG-2000의 혼합물과 추가 반응시킴으로써 예비중합체를 제조하였다.

하기 성분 및 방법에 따라, 실시에 2의 예비중합체를 제프울 ⑥ PPG-3709, 제프울 ⑥ G 31-36 및 제프울 ⑥ PPG-2000의 혼합물과 추가 반응시킴으로써 예비중합체를 제조하였다.

제프울 ⑥ PPG-3709: 50.18 중량%

제프윤 ⑧ G31-36: 4.37%

제프윤 ⑧ PPG-2000: 6.07%

실시예 2로부터의 예비중합체: 29.38%

프로필렌 카르보네이트: 10.00%

교반날개, 교반 배어링, 교반축, 첨가 할때기, 질소 유입구, 열전망, 온도 조절계, 가열 맨틀 및 마개가 장착된 등근 바닥 플라스크내에 실시예 2로부터의 예비중합체를 넣음으로써 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 예비중합체를 70°C 까지 가열하였다. 풀리울 혼합물, 제프윤 ⑧ PPG-3709, 제프윤 ⑧ G-31-36, 제프윤 ⑧ PPG-2000을 첨가 할때기에 넣고, 격렬히 교반하면서 120분에 걸쳐 혼가하였다. 혼합물을 80°C에서 추가로 180분 동안 반응시켰다. 300분이 끝나면 가열을 멈추었다. 온도가 60°C 미만으로 냉각될 때 프로필렌 카르보네이트를 예비중합체 내에 첨가하고, 균질한 혼합물이 수득될 때까지 혼합하였다.

실시예 10

이 실시예에서, 하기 방법에 따라 실시예 9의 개선된 예비중합체로부터 수분 경화된 탄성체 필름의 샘플 (필름 샘플-5로 표시)을 제조하였다.

예비중합체를 깨끗한 유리 판에 도포함으로써 각각의 예비중합체로부터의 필름을 형성하였다. 필름 도포기(풀 엔. 가드너 컴퍼니(Paul N. Gardner Company))로 필름을 고르게 하였다. 필름을 대기중 수분 (50% 상대 습도)와 수일동안 반응시켰다. 열수 중에 필름을 침지시킴으로써 유리로부터 필름을 제거하였다. 이어서, 필름을 유리로부터 서서히 꺼내었다.

얇은 필름의 인장 강도 및 최대 선도를 ASTM D882-95에 따라 측정하였다. ASTM D 624-91에 따라 인열 저항성을 측정하였다.

이전의 필름 샘플에서 사용된 것과 동일한 시험 방법을 사용하여, 이 실시예에서 제조된 탄성체 필름의 주요 물리적 성질을 측정하였다. 성질을 하기에 나타낸다.

필름 샘플-5	
인장 강도 (psi)	6 *
선도(%)	1400 *
다이 C 인열 (pili)	28 *

* 샘플은 최대의 인스트룬 선도 용량에 이르를 후에도 파열되지 않았다.

실시예 11

이 실시예에서, 실시예 9의 예비중합체를 하기 성분 및 방법에 따라 실퀘스트(SILQUEST) ⑧ A-링크 15 (크롬프론 코포레이션(Crompton Corporation)으로부터 입수 가능함)와 추가 반응시킴으로써 실시예 9의 예비중합체로부터 추가의 개선된 예비중합체를 형성하였다.

실퀘스트 ⑧ A-링크 15: 3%

실시예 9로부터의 예비중합체: 97%

교반날개, 교반 배어링, 교반축, 첨가 할때기, 질소 유입구, 열전망, 온도 조절계, 가열 맨틀 및 마개가 장착된 등근 바닥 플라스크내에 실시예 9로부터의 예비중합체를 넣음으로써 개선된 예비중합체를 제조하였다. 이어서, 예비중합체를 60°C 까지 가열하였다. 실퀘스트 ⑧ A-링크 15를 첨가 할때기에 넣고, 온화하게 교반하면서 120분에 걸쳐 혼가하였다. 혼합물을 60°C에서 추가의 120분 동안 반응시켰다. 240분이 끝나면 가열을 멈추었다.

이 실시예의 개선된 예비중합체는 0 중량%의 최종-NCO 함량을 가졌다.

하기 방법에 따라 이 실시예의 개선된 예비중합체로부터, 필름 샘플-6으로 표시되는 수분 경화된 탄성체 필름의 샘플을 제조하였다.

금형의 바닥 위에 텐플론(TEFLON) ⑥으로 코팅된 알루미늄 금형에 예비중합체를 적용함으로써 예비중합체의 필름을 형성하였다. 필름을 대기 중 수분 (50% 상대 습도)과 수 일동안 말음시켰다. 대기중에서 48시간의 경화 후에 텐플론 ⑥ 코팅을 가진 알루미늄 금형으로부터 필름을 제거하였다.

얇은 필름의 인장 강도 및 최대 신도를 ASTM D882-95에 따라 측정하였다. ASTM D624-91에 따라 인열 저항성을 측정하였다.

필름 샘플-6

인장강도(psi): 83

100% 신장에서의 인장강도: 31

200% 신장에서의 인장강도: 48

300% 신장에서의 인장강도: 62

신도(%): 415

다이 C 인열(pli): 27

비교예 1 내지 10

낮은 불포화도 가요성 폴리옥시프로필렌 기재 폴리에테르 폴리올의 사판 생풀로부터 비교용 폴리에테르 예비중합체를 제조하였다. 이러한 예비중합체들은 모두 1.7 중량%의 최종 자유-NCO 농도를 가진 개선된 예비중합체였다. 이 비교 연구에서 사용되는 폴리에테르 폴리올은 0.01 meq/g 미만의 불포화도 수준을 가졌다. 이소시아네이트로서 순수한 MDI (바이엘 코포레이션으로부터의 모노루르 (MONOLUR) ⑥ M)와 일련의 상이한 폴리올 미율로 4,000MW 공정 디올 및 6,000MW 공정 트리올을 조합함으로써 예비중합체를 제조하였다. 이러한 낮은 불포화도 폴리옥시프로필렌 기재 폴리올은 아트코/리온엘/바이엘(ARCO/Lyondell/Bayer)로부터 상표명 아클레임 (ACCLAIM)으로 입수되었다. 폴리올 분자량은 수평균 분자량이다. 수분 경화된 탄성체 필름의 샘플을 각각의 예비중합체로부터 제조하였으며, 샘플의 주요 성질들을 시험하였다. 예비중합체 제형에서 트리올의 중량%의 함수로서, 비교 필름 샘플의 주요 물리적 성질을 하기 표에 요약한다:

트리올 (중량%)	경도 (쇼어 A)	100% 모들리스(psi)	반발성 (%)	인장 강도 (psi)	다이 C 인열 (pli)	신도 (%)
0	30	50	55	43	26	490
1	30	49	54	48	25	660
3	30	46	57	82	27	1570
5	33	60	56	310	71	1370
7	35	68	65	425	81	1380
10	47	132	69	280	84	460
20	49	145	73	220	72	235
40	51	167	75	180	38	117
60	53	192	76	175	33	91
80	55	-	79	163	27	74

상기 표로부터의 결과는, 프리미엄 저불포화도 폴리올을 기재로 한 층의 제형이 425 psi의 인장 강도, 81 psi의 단이 C 인장 강도 및 1380 %의 신도를 갖고 있음을 나타낸다. 월름 샘플 3 및 월름 샘플 4로부터의 결과와 필적하며 어떤 성질에서는 더 우세하다. 이것은 고성능 실린트가 통상적인 폴리올에서도 제형될 수 있음을 명백히 나타낸다.

본 발명에 따른 예비중합체는, 프리미엄 저불포화도 폴리에테르 폴리올을 사용할 필요 없이 고성능 실린트로서 사용하기에 적절한 수분 경화된 탄성체를 제조할 수 있는 새로운 제형 개념을 제시한다. 새로운 제형 개념은 필적하는 탄성체 성질을 달성하는데 비용 효율적인 방식이고, 많은 경우에 프리미엄 저불포화도 폴리올을 기재로 한 제형으로부터 얻어지는 성질보다 뛰어나다. 본 발명에 따른 예비중합체는 매력적인 점도 면위를 갖고, 그로서 고성능 수분 경화된 실린트 탄성체로의 전구체로서 예비중합체 조성물에서 배합자에게 더 많은 선택권을 제공한다. 본 발명의 예비중합체는, 이들에 한정되지 않지만 코팅, 월름 및 접착제를 포함하여 더 넓은 범위의 수분 경화된 탄성체 용용에서 이용될 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

A) i) 40 내지 100 중량%의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,
 ii) 임의로 55 중량% 이하의 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,
 iii) 임의로 2 중량% 이하의 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 및

iv) 총 0 내지 5 중량%의, 관능기수가 2.0 이상인 우레톤이민 또는 우레톤이민-카르보디아이미드 개질 디페닐메탄 디이소시아네이트 종, 및 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트 종의 3- 또는 높은 관능기수의 율리고마로 구성된 군에서 선택되는 하나 이상의 성분

으로 필수적으로 구성되고, 상기 이소시아네이트 성분 i 내지 iv의 중량이 기본 이소시아네이트 조성을 A의 100% 이하로 첨가되고, 기본 이소시아네이트 조성물의 수 평균 이소시아네이트기 관능기수가 2.00 내지 2.03인, 기본 이소시아네이트 조성물;

B) i) 1200 내지 2500의 수 평균 히드록실 담량, 0.03 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도, 및 22 내지 40 중량%의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 60 내지 90중량%의 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공정 트리올 또는 태트로;

ii) 1200 내지 2500의 수 평균 히드록실 담량, 0.04 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도, 및 5 내지 25 중량%의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 10 내지 25중량%의 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 또는 태트로, 및

iii) 500 내지 1200 미만의 수 평균 히드록실 담량, 0.015 meq/g 이상의 말 단 불포화 종의 농도 및 0 내지 10 %의 말단 옥시에틸렌 함량을 가진, 5 내지 15 중량%의 폴리옥시프로필렌 또는 폴리옥시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공정 디올;

로 필수적으로 구성되고, 상기 폴리에테르 폴리올 성분 i 내지 iii의 중량이 상기 폴리올 조합 B의 100 % 이하로 첨가되는 폴리에테르 폴리올의 조합; 및

C) 임의로, 전체 예비중합체 조성물의 15 중량% 미만의 양으로 불활성 및 실질적으로 비-회발성 희석제

의 반응 성분들을 포함하고, 상기 우레탄 예비중합체 조성물은 추가적으로 25°C에서 액체이고, 5 내지 12%의 자유 이소시아네이트(-NCO)기의 최종 농도 및 25°C에서 15,000 cps 미만의 점도를 가짐을 특징으로 하는, 수분 경화성 1-성분 실린트 전구체로서 사용하기에 적합한 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 기본 이소시아네이트 조성을 A의 성분(iv)가 관능기수가 2.0 이상인 우레톤이민 또는 우레톤이민-카르보디아이미드 개질 디페닐메탄 디이소시아네이트 종 및 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트 개열의 3- 또는

높은 관능기수의 올리고머로 구성된 군에서 선택되는 총 0.1 내지 5중량%의 하나 이상의 성분을 포함하는 것인, 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 하나 이상의 불활성 희석제를 함유하고, 존재하는 모든 불활성 희석제가 총 예비중합체 조성물 A+B+C의 1 내지 14 중량%를 차지하며, 상기 존재하는 모든 불활성 희석제가 각각 1 대기압에서 150°C를 초과하는 비점율 갖는 것인, 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 25°C에서 30일 이상 보관시 투명하고 고형을 잃지 않고, 25°C에서 측정된 예비중합체의 점도가 25°C에서 30일간 보관한 후에도 15,000 cps미만으로 유지되는 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 존재하는 불활성 희석제가 프로필렌 카르보네이트를 포함하는 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 6.

제3항에 있어서, 25°C에서 30일간 보관 후에 25°C에서 측정된 점도가 10,000 cps미만인 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 7.

제5항에 있어서, 25°C에서 30일간 보관 후에 25°C에서 측정된 점도가 5000 cps미만인 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 8.

제6항에 있어서, 25°C에서 30일간 보관 후에 25°C에서 측정된 점도가 4000 cps미만인 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 9.

제7항에 있어서, 25°C에서 30일간 보관 후에 25°C에서 측정된 점도가 3000 cps미만인 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 10.

제8항에 있어서, 25°C에서 30일 보관 후에 25°C에서 측정된 점도가 2500 cps미만인 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 11.

제1항에 있어서, 수산화칼륨, 수산화나트륨 및 이들의 혼합물을로 구성된 군에서 선택되는 알록시화 촉매를 사용함으로써 폴리에테르 폴리올 B의 조합에서 모든 폴리에테르 폴리올이 합성되는, 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 12.

제1항에 있어서, 단독 알록시화 촉매로서 수산화칼륨, 수산화나트륨 및 이들의 혼합물을로 구성된 군에서 선택되는 성분을 사용함으로써 폴리에테르 폴리올 B의 조합에서 모든 폴리에테르 폴리올이 합성되는, 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 13.

제1항에 있어서, 단독 알록시화 촉매로서 수산화칼륨을 사용함으로써 폴리에테르 폴리올 B의 조합에서 모든 폴리에테르 폴리올이 합성되는, 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 14.

제12항에 있어서, 자유 이소시아네이트(-NCO)기가 8 내지 10 중량%인 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 15.

제1항에 있어서, 폴리올 B-ii가 공정 트리올인 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 16.

A) i) 50 내지 99 중량%의 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,

ii) 0.01 내지 50 중량%의 2,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트,

iii) 임의로 2 중량% 이하의 2,2'-디페닐메탄 디이소시아네이트, 및

iv) 총 1 내지 3 중량%의, 2.0 이상의 관능성을 가진 우레톤이민 또는 우레톤이민-카르보다이미드 개질 디페닐메탄 디이소시아네이트 중, 및 폴리메틸렌 폴리페닐 폴리이소시아네이트 중의 3- 또는 높은 관능기수의 올리고머로 구성

된 군에서 선택되는 하나 이상의 성분

으로 필수적으로 구성되고, 상기 이소시아네이트 성분 i 내지 iv의 중량이 기본 이소시아네이트 조성물 A의 100% 이하로 첨가되고, 기본 이소시아네이트 조성물의 수 평균 이소시아네이트기 활동기수가 2.00 내지 약 2.03인, 기본 이소시아네이트 조성물;

B) i) 1200 내지 2500의 수 평균 히드록실 당량, 0.03 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도, 및 22 내지 40 중량%의 말단 육시에틸렌 함량을 가진, 70 내지 85 중량%의 폴리육시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공정 디올,

ii) 1200 내지 2500의 수 평균 히드록실 당량, 0.04 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도, 및 5 내지 25 중량%의 말단 육시에틸렌 함량을 가진, 15 내지 20 중량%의 폴리육시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공정 디올, 및

iii) 500 내지 1200 미만의 수 평균 히드록실 당량, 0.015 meq/g 이상의 말단 불포화 종의 농도 및 0 내지 10%의 말단 육시에틸렌 함량을 가진, 8 내지 12 중량%의 폴리옥시프로필렌 또는 폴리육시에틸렌 말단 폴리옥시프로필렌 공정 디올,

로 필수적으로 구성되고, 폴리에테르 폴리올 성분 i 내지 iii의 중량이 폴리올 조합 B의 100% 이하로 첨가되는 폴리에테르 폴리올의 조합; 및

C) 전체 예비중합체 조성을 [A+B+C]의 15 중량% 미만의 양의 불활성 및 실질적으로 비-휘발성 회색계

의 반응 성분을 포함하고, 상기 우레탄 예비중합체 조성물은 추가적으로 25°C에서 액체이고, 7 내지 11%의 자유 이소시아네이트(-NCO)기의 최종 농도 및 25°C에서 30일간 보관 후에 25°C에서 10,000 cps 미만의 점도를 가짐을 더욱 특징으로 하는, 수분 경화성 1-성분 실린트 전구체로서 사용하기에 적합한 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 17.

제16항에 있어서, 폴리올 성분 B-i)가 1500 초과 2500 미만의 수 평균 히드록실 당량을 갖고 25 중량% 초과 35 중량% 미만의 육시에틸렌 함량을 갖는 것인 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 18.

제16항에 있어서, 폴리올 성분 B-iii)이 800 초과 1100 미만의 수 평균 히드록실 당량을 갖는 것인 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 19.

제1항의 우레탄 예비중합체의 말단 이소시아네이트 기와, 하나 이상의 가수분해가능한 알록시실란 기를 포함하는 이소시아네이트 반응성 유기실란 화합물과의 반응으로부터 유도된 1-성분 수분 경화성 실린트 전구체.

청구항 20.

제2항에 있어서, 하나 이상의 불활성 회색제를 활용하고, 존재하는 모든 불활성 회색제가 총 예비중합체 조성을 A+B+C의 1 내지 14 중량%를 차지하고, 상기 존재하는 모든 불활성 회색제가 각각 1 대기압에서 150°C를 초과하는 비점율 갖는 것인, 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 21.

제2항에 있어서, 불활성 회색제가 프로필렌 카르보네이트를 포함하는 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 22.

제2항에 있어서, 25°C에서 30일 이상 보관시 투명하고 고형물 없이 유지되고, 25°C에서 측정된 예비중합체의 점도가 25°C에서 30일간 보관한 후에도 10,000 cps 미만으로 유지되는 액체 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 23.

제22항에 있어서, 자유 이소시아네이트(-NCO)기 농도가 8 내지 10 중량%인 우레탄 예비중합체 조성물.

청구항 24.

제23항에 있어서, 폴리올 성분 B-ii)가 공정 트리올인 우레탄 예비중합체 조성물.